

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-115428

(43)Date of publication of application : 16.05.1991

(51)Int.Cl. C08G 61/08
C08F 4/78
C08J 5/00
// C08L 65:00

(21)Application number : 01-252328

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 29.09.1989

(72)Inventor : HARA SHIGEYOSHI
ENDO ZENICHIRO

(54) PRODUCTION OF POLYMER MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a molding comprising a mixture of a metathesis- polymerized polymer with a radical-polymerized polymer by polymerizing a metathesis-polymerizable monomer in the presence of a metathesis polymn. catalyst system, a specific radical-generating compd., and a radical-polymerizable vinyl monomer.

CONSTITUTION: In a process for producing a polymer molding by simultaneously conducting the polymn. and molding of a metathesis-polymerizable monomer in the presence of a metathesis polymn. catalyst system, the polymn. and molding are conducted in the presence of a main catalyst of the metathesis polymn. comprising a transition metal in a low valency state, a compd. capable of generating a radical by redox reaction, and a radical-polymerizable vinyl monomer having a double bond conjugated with the vinyl group but having no active hydrogen atom. Thus a radical-polymerized polymer is formed simultaneously with a metathesis-polymerized polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平3-115428

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 61/08
C 08 F 4/78
C 08 J 5/00
// C 08 L 65:00

識別記号

NLH
MEK

庁内整理番号

8215-4J
8016-4J
8517-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 重合体成型物の製造方法

⑯ 特 願 平1-252328

⑰ 出 願 平1(1989)9月29日

⑱ 発 明 者 原 重 義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

⑲ 発 明 者 遠 藤 善 一 郎 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

日 月 年 田 有 著

1. 発明の名称

重合体成型物の製造方法

2. 特許請求の範囲

メタセシス重合性モノマー(I)をメタセシス重合触媒系(II)の共存下に重合と成型を同時におこなって重合体成型物を得るのに際して、メタセシス重合主触媒の遷移金属の低原子価状態のものとのレドックス反応によってラジカル発生しうる化合物(III)と、ラジカル重合性ビニル系モノマーであってビニル基と共役する二重結合を有し且つ活性水素を有していないモノマー(IV)との共存下におこない、メタセシス重合体とともにラジカル重合体を形成せしめることを特徴とする重合体成型物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒の存在下で重合と同時に成型をおこ

なって得られる重合体成型物の改良方法に関するものである。

さらに詳しくは上記の如き、メタセシス重合体成型物の残留モノマー減少剤として用いる特定の化合物がメタセシス重合主触媒の遷移金属とレドックス系を形成しラジカルを発生せしめることに着目し、特定のビニルモノマーをラジカル重合せしめメタセシス重合体とラジカル重合体が混合形成された1種のIPNを形成せしめる方法に関するものである。

b. 従来技術

環状オレフィンがメタセシス重合触媒系によって開環重合体を与えることは公知である。そこでジシクロペンタジエン(DCP)の如く安価に得られるメタセシス重合性環状オレフィンをメタセシス重合触媒によって鑄型内で重合と成型を一段階でおこなって重合成形物を得る方法が提案された。すなわち、メタセシス重合触媒系が、塩化タングステンの如き触媒成分と、アルキルアルミニウムの如き、活性化剤成分との二成分よりなるこ

とを利用し、各二成分とモノマーとからなる二種類の液を用いて重合時に急速混合の後鑄型内に流し込み重合体成形物を得る方法が提案された(例えば、特開昭58-129013号公報参照)。

かかる方法によれば安価な低圧鑄型を用いて、良好な機械的性能を有する大形成形物が得られるため、工業的に非常に魅力ある方法といえるが、実際に適用していくにつれて、いくつかの改良が必要であることが判ってきた。

かかる改良の一つとして、成型物中の残留モノマーの減少があげられる。一般に、重合と成型を同時におこなう液状の熱硬化性樹脂の場合、成型物中に未反応モノマーが残留する。例えば、不飽和ポリエステルの場合にも、それは一般に起る現象である。

上述の如きメタセシス重合体成型物の場合も、一般に数%の残留モノマーが残ることになるが、一般に環状オレフィン類は特有の臭を有しているため、成型物が特有の臭を持つことになる。さらにかかる残留モノマーは、その可塑作用によって

熱変形温度を下げることになる。

従って、製品の使用可能範囲を広げる上から、残留モノマーを減少せしめることが重要となってきた。

かかる残留モノマー減少剤として、米国特許第4,481,344号には、トリハロゲン化炭素基を有する炭化水素化合物や β 位の二重結合によって活性化されたハロゲン原子を有する炭化水素化合物がかかる目的に用いることが開示されている。さらに本発明者も、別に、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物、ハロゲン化ケイ素類、ハロゲン化リン類なども、残留モノマー減少作用があることを見出している。

c. 発明の構成

そこで、さらに、これらの化合物の残留モノマーを減少せしめうる効果の作用機能について検討した結果、次の如きことが判明した。

即ち、メタセシス重合触媒の主触媒を形成する遷移金属元素は一般にその最高原子価状態で用いられるが、活性化剤との作用により還元されそれ

より低原子価状態になる。このことは例えば、タングステンヘキサクロライドをベースにした主触媒は濃い赤紫色をしているが、アルキルアルミ系の活性化剤と混合するとその赤紫色が極く薄くなることより判る。

ところが、上記の如き、ハロゲン化物等が共存していると、その還元された低原子価状態の遷移金属と上記化合物との間に、レドックス系が形成され、遷移金属は酸化されるとともに、上記化合物、例えばそれがハロゲン化物の場合には、それが酸化され、ハライドアニオンと、ハロゲンが引き抜かれラジカルの形で残基の残った化合物とに分かれるであろうことが推定された。このことは、かかる化合物の添加によって、重合体成型物が赤紫色が無添加のものに比して強くなることから確認できる。

ところで、かかるレドックス反応にともなって、残留モノマーが減少できる理由は、酸化された遷移金属は還元によって弱められたメタセシス重合性が賦活するためという考え方と、上述の如く生

成したラジカルによって、ラジカル重合によって残留しているモノマーが減少するという考え方と二つあり、現在の所、明確にどちらということは確認できていないが、上述の如きモノマー減少剤の添加によって系内にラジカルが発生していることは確実と考えられる。

そこで、これをさらに明確にするため、ヘキサクロルタンングステンを、後述のメタセシス重合に用いる場合と同様に可溶化したものに、そのタンングステン含量と等当量の典型的なモノマー減少剤であるジクロロジフェニルメタンをメチルメタアクリレート中に加え、加熱したが、ラジカル重合は起らなかったが、還元したペンタクロルタンングステンを同様に可溶化したものと、そのタンングステン含量と等当量のジクロロジフェニルメタンをメチルメタアクリレート中で、加熱した所、メチルメタアクリレートが重合しラジカル重合が起っていることが判った。

これらの確認された事実から、本発明者らは上記の如き、残留モノマー減少剤添加時、メタセシ

ス重合モノマーと同時にラジカル重合性のモノマーを添加しておけば、ラジカル重合も同時に起り、両方のポリマーが混合生成した形の1種のIPN型の成型物が得られることに想到したものである。

但し、この場合、ラジカル重合性モノマーの場合、ビニル重合体の構造によっては、メタセシス重合反応に関与し、連鎖移動剤として作用する場合があり、それを避けるためビニル基と共役した二重結合を有するモノマーを用いる必要があること、しかも一般にかかるビニルモノマーは、その共役安定作用によってラジカル重合性の良好になる点でも、好適であることが判ったものである。

即ち本発明は、メタセシス重合性モノマー(I)をメタセシス重合触媒系(II)の共存下に重合と成型を同時におこなって重合体成型物を得るのに際して、メタセシス重合主触媒の遷移金属の低原子価状態のものとレドックス反応によってラジカル発生しうる化合物(III)と、ラジカル重合性ビニル系モノマーであってビニル基と共役する二重結合を有し且つ活性水素を有していないモノマー

化合物が好適に用いられる。

また、必要に応じて、酸素、窒素等の異種元素を有するメタセシス重合性環状化合物を用いることもできる。かかる極性モノマー類は、ジシクロペンタジエン等との共重合で用いられることが多い。

かかる極性モノマーも、ノルボルネン構造単位を有するものが好ましく、かつ、極性基としてはエステル基、エーテル基、シアノ基、N-置換イミド等が好ましい。

かかる共重合モノマーの具体例としては、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル-5-メチルノルボルネン、5-フェニロキメチルノルボルネン、5-シアノノルボルネン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、N-ブチルナディック酸イミドなどをあげることができる。

上述した如き、メタセシス重合性モノマーは、メタセシス重合触媒を不活性化する如き不純物が

(IV)との共存下におこない、メタセシス重合体とともにラジカル重合体を形成せしめることを特徴とする重合体成型物の製造方法である。

本発明に用いられるメタセシス重合性モノマー(I)の好適な具体例としては、メタセシス重合性の高いノルボルネン構造を1~2個有しているものが好ましく、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロナフタレンエチレンビス(5-ノルボルネン)などの一種又は二種以上の混合物をあげることができるが、特にジシクロペンタジエン又は、それを主体とするモノマー混

極力少ないものであることが要求される。

本発明で用いるメタセシス重合触媒系(II)における主触媒成分としては、タングステン、レニウム、タンタル、モリブデン等のハライドなどの塩類が用いられるが、特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましく、より具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。また、有機アンモニウムタングステン酸塩なども用いることができる。かかるタングステン塩類は、直接モノマーに添加すると、直ちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってタングステン化合物は不活性溶媒、例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどに予め懸濁し、少量のアルコール系化合物又はフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、

約1〜5モルのルイス塩基又はキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどをあげることができる。極性モノマーを用いる場合には前述の如く、そのものがルイス塩基である場合があり、上記の如き化合物を特に加えなくてもその作用を有している場合もある。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液（溶液A）は、実用上十分な安定性を有することにある。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第Ⅰ〜第Ⅲ族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にアルキルスズ化合物、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物等が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、トリブチル錫ハイドライドなどをあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原

料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液（溶液Bに相当する）が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、メタセシス重合体成型物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成形用鋳型に充分流れ込まない間に硬化が起ることがあり、度々問題となる場合が多く、前述の如くそのために活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライムなどをあげることができる。かかる調節剤は一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加して用いられる。前述と同様にルイス塩基を有するモノマーを使用する場合には、それに調節剤の役目を兼ねさせることができる。

前記した如く、メタセシス重合系において残留モノマー減少剤として用いられ、かつ遷移金属の

低原子価状態のものとレドックス反応によってラジカルを発生しうる化合物（Ⅲ）としては

- (I) トリハロゲン化炭素基を有する化合物
 - (II) β 位の二重結合によって活性化されたハロゲン原子を有する炭化水素系化合物
 - (III) カルボン酸ハライド類
 - (IV) カルボン酸無水物類
 - (V) 有機ハロゲンシラン類
 - (VI) ハロゲン化リン系化合物類
- 等をあげることができる。

原理的にはハロオキシ基含有化合物やハロアミン系化合物も酸化剤としてレドックス系を形成しうるが、酸化作用があまりにも強く金属とレドックス反応を起す前に、環状オレフィン等と反応してしまうために、実用時に用いるのは困難である。

具体例としては、特に(I)と(II)が組合さった形、即ちトリクロロ酢酸エチル、トリクロロトルエン、ヘキサクロロ-p-又は-m-キシレンをあげることができる。また、さらに(II)にあたる化合物としてジクロロジフェニルメタン、ビス-p-（ジ

クロロベンジル）-ベンゼン、ベンジルクロライド、ベンザルクロライド等をあげることができる。

さらに、(III)の例として、テレ-又はイソフタル酸クロライド、安息香酸クロライド、(IV)の例として安息香酸無水物、(V)の例としてトリクロロフェニルシラン、ジクロロジフェニルシラン、(VI)の例としてオキシ塩化リン等をあげることができる。

特に、ヘキサクロロ-p-又は-m-キシレン、トリクロロトルエン、ジクロロジフェニルメタン等が好適である。

本発明で用いられるモノマー（Ⅳ）は、前述の如くメタセシス重合反応の連鎖移動剤として作用しないものである必要があり、この見地から共役二重結合を形成しているビニル系モノマーである必要がある。ここでビニル系とは、狭義のビニル基以外にビニリデン基、ビニレン基等、類似の重合性を有するものはこれを包含する。

かかる範疇に属するビニルモノマーのうち、さらにメタセシス重合触媒を阻害する活性水素を含有する極性基を持たないことが要求される。

さらに、常温で液状あるいは固体ではあっても前述した如き、同時に用いるメタセシス重合モノマーあるいは他のビニルモノマーによく溶解し、液状混合物を形成しうるものであることが好ましく、かつ、常温であまり揮発性の大きくないものが好ましい。

かかるモノマー(IV)の具体例としては、まずスチレン系のモノマー群をあげることができ、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン等をあげることができる。工業的な利用の容易さからはスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジプロモスチレン等が特に好ましい。

さらにモノマー(IV)に包含されるものとして、アクリル酸及びメタアクリル酸のエステル類をあげることができる。具体的化合物としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル

酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-2,3-ジプロモプロピル、メタクリル酸-2,3-ジプロモプロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-トリプロモネオペンチル、メタクリル酸-トリプロモネオペンチル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸、メタアクリル酸の炭素数20位以下モノアルコールあるいはそのハロゲン置換体のエステル、エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、ブチレンジアクリレート、ブチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジプロモネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロモネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等2~6のヒドロ

キシル基を有するポリオール、あるいはそのハロゲン置換体のポリアクリレート又はメタアクリレート、さらに、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、*m*-フェニレンビスアクリレート、*m*-フェニレンビスメタアクリレート等；アクリル酸、メタクリル酸のアリール、あるいはアラルキルあるいはそのハロゲン置換体のエステル類をあげることができる。

さらに、マレイン酸およびフマル酸のジエステル類をあげることができる。ただ、それらのモノマーは自己重合はしにくく、他のモノマー類と共重合する場合にのみ、重合に関与することになるので、そのことを留意して添加量を決める必要がある。

かかるモノマーの例としては、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレ

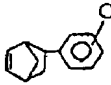
イン酸ビス(ジプロモプロピル)、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ビス(トリプロモネオペンチル)、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ビス(ノニルフェニル)等をあげることができる。

ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、ビベリレン等の共役ジエン類も、原理的には使用可能であるが、特別な構造でない上記の如き、工業的に入手しやすい共役ジエン類はいずれも低沸点の常温ガス状物であったり、不安定な化合物でディールズアルダー反応によって二量化しやすい等の問題点を有しており、特別の場合を除いて好適に用いることが困難な場合が多い。

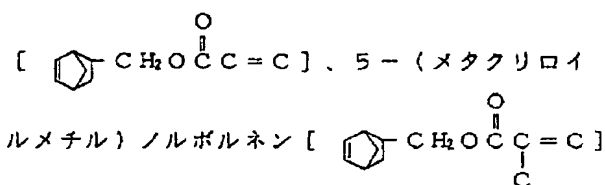
さらに、モノマー(IV)として、ラジカル重合性基と同時にメタセシス重合性基を1分子中に各々少なくとも1個は有する化合物群をあげることができる。

かかるモノマー(IV)としては、メタセシス重合基としてノルボルネン基、ラジカル重合性基として上記の如きスチリル基、アクリレート基、メ

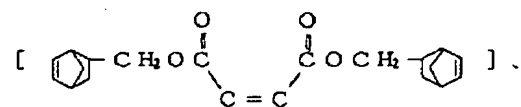
タアクリレート基等を有するものが好ましい。

具体例としては、ジビニルベンゼンのビニル基の一方を、シクロペンタジエンとのディルズアルダー反応によってノルボルネニル化した5-（スチリル）ノルボルネン [], ノル

ボルネン基含有アルコール、アクリレート、メタアクリレート、アレート、フアレート類、例えば5-（アクリロイルメチル）ノルボルネン



、ビス（ノルボルネニルメチル）マレエート



ポリオール・ポリアクリレートやメタクリレート

ころから、生成するIPN重合体の性質の調査には有利である。

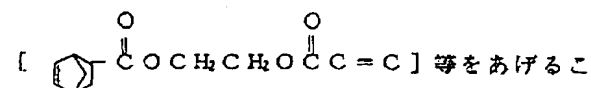
また、マレート、フマレートは、一般に自己重合し難いので、添加量によっては一般に、他のモノマー特にスチレン系のモノマーとともに用いるのが好ましい。

メタセシス重合性基とラジカル重合性基を同時に有するモノマーは、架橋剤として使用することになるので、一般に他のモノマー（IV）とともに用いるのが好ましい。

メタセシス重合性モノマー（I）に対するモノマー（IV）の使用割合は、上述の如くモノマー（IV）の種類、要求される重合体成型物の性質によって異なるが、一般に1対1～1対0.01の範囲が用いられる。特に1対0.3～1対0.3～0.05の範囲が好適である。モノマー（IV）は反応溶液をA、Bに分けて調製する場合は、一般にモノマー（IV）と触媒系成分との相互作用を考慮して適宜分割して添加すればよいことになる。

一方、メタセシス重合触媒系（II）の使用量は、

の一部をシクロペンタジエンとの反応によってノルボルネン化したもの、例えば、エチレンモノアクリレート（ノルボルネンカルボキシレート）



とができる。

上記の如きモノマー（IV）のうち、メタセシス重合とのコンパティビリティの見地からは、極性の小さいスチレン系のモノマーが好ましい。

即ち、それらはメタセシス重合の進行にあまり影響を与えることなく添加し、同時に重合を進めることができる。ただ、モノマーの構造の選択範囲が小さい所から、生成するIPN重合体に広い範囲の性質をもたせることは困難である。

それに対し、アクリレート、メタアクリレート、マレート、フマレートは、極性のエステル基を有しているため、メタセシス重合の進行に影響を与え、重合の進行を遅延せしめる傾向にあるが、例示した如く非常に広範なモノマーを選択できると

例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記モノマー（I）に対してモル基準で、焼く500対1～15000対1、好ましくは1000～3000対1の付近であり、活性化剤成分としてアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記モノマー（I）に対して、モル基準で約100対1～約2000対1、好ましくは約200対1～1000対1の付近が用いられる。

また、化合物（III）は、触媒系（II）の遷移金属元素とレドックス反応を起すわけであり、従って理論的には等当量用いるべきであるが、実際は確率や速度の問題があり一般に遷移金属元素に対し、0.5～5当量、さらに好ましくは0.15～3当量の範囲が用いられる。

さらに、実際のラジカル重合の実施にあたって、上記レドックス反応によるラジカル開始剤の生成がどうしても充分でない場合は、他のラジカル開始剤を補い添加することもできる。

本発明による架橋重合体成型物には、実用に当って、その特性を改良または維持するために、さ

らに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、可塑剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤においても本発明の重合体が成型されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液A及び溶液Bのいずれかまたは両方に前もって添加しておく方法をあげることができるが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分等の触媒系(Ⅱ)やラジカル発生しうる化合物(Ⅲ)やメタセシス重合性モノマー(Ⅰ)やラジカル重合性モノマー(Ⅳ)と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさけないが共存しても、重合は実質的に阻害しないもの場合は、単量体と混合して、第三液を調製し、重合直前に、混合使用することもできる。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混

合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を十分にうずめ得る形状のものについては、成形用鋳型内中に、充填しておくことも可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は、¹曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、カーボンブラック、ウオラストナイト等をあげることができる。これらを、いわゆるシランカップラーなどによって表面処理したものも好適に使用できる。

また、本発明の重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系またはアミン系の酸化防止剤を予め溶液中に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-メーブチル-P-クレゾール、N, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、テトラキス[メチレン(3,5-ジメーブチル-4-ヒドロキシシナメート)]メタン等があげられる。

また、本発明による重合体成型物は、他の重合

体を単量体溶液状態の時に添加しておくことが出来る。かかる重合体添加剤としてはエラストマーの添加が成型物の耐衝撃性を強めること及び溶液の粘度を調節する上で効果がある。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロックゴム、スチレン-イソプレン-スチレントリブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー、ニトリルゴムなど広範なエラストマーをあげることができる。

本発明の重合体成型物は、前記した如く、重合と成型とを同時に行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒と原料単量体とを前もって混合したブレミックスを型の中に流入せしめるレジンインジェクション方式、前述の如く触媒系を二つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式を採用することができる。特にRIM方式が一般に用いられる。

いずれの場合も鋳型(モールド)への注入圧力は比較的低下であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。

本発明の重合体成型物製造方法においては、先ず、メタセシス重合触媒(Ⅱ)によるメタセシス重合性モノマー(Ⅰ)の重合が急速に開始される。そして、重合反応熱によって系内の温度が上昇する。かかる重合反応熱は、(Ⅰ)としてジシクロペンタジエンのみを用いてメタセシス重合のみを起させた場合は、断熱的に反応が行なわれた場合190℃以上に達することがあるぐらいである。

かくして、メタセシス重合が開始されると、メタセシス重合主触媒の遷移金属が還元され、(Ⅲ)とレドックス反応によってラジカルが生起されラジカル重合が開始される。メタセシス重合に比較するとラジカル重合の進行は遅いので、メタセシス重合の反応熱を急速に除去することなくラジカル重合が充分進行しうる間、温度を保持しておく必要がある場合がある。かかる保持温度は一般に80~150℃の間が用いられ、ラジカル重合が実用

上差支えない程度に進行するまで続行することが好ましい。

d. 発明の効果

そして、メタセシス重合体とラジカル重合体の1種のIPN成型物が得られる。

かかる成型物は、メタセシス重合体成型物単独の場合に比してラジカル重合体加わることによって、広範な要求特性に対する対応が可能であり、より広範な用途に用いることができる。

e. 実施例

以下に実施例をあげて、本発明を詳述する。本発明は説明のためであってそれに限定されるものではない。

実施例1～4、比較例1～4

〔モノマー類の合成〕

市販のDCPを減圧下、窒素気流中で蒸留精製し、凝固点33.4℃を示す精製ジシクロペンタジエンを得た。ガスクロマトグラフによる純度測定では99%以上の純度を示した。

化水素ガスを追い出しながら窒素バージ下に一晚攪拌を継続し、その後、一部留出したトルエンを補い0.5Mタングステン含有触媒濃縮液を調製した。

〔活性化剤濃縮液の調製〕

ジ-n-オクチルアルミニウムアイオダイド5.70g、トリ-n-オクチルアルミニウム31.17g、ジグライム13.42gを窒素気流下で混合し、次いでDCPを添加し全体で100 mlになるように希釈し1.0Mアルミニウム含有活性化剤濃縮液を得た。

〔重合体成型物の製造〕

下表の如き組成のモノマー混合物各100gに対し、同表に示した量の触媒系濃縮液及びジクロロジフェニルメタンを添加した。AおよびB液を調製した。各10mlずつのA、B両液をとりこれを超小型RIM機にて混合射出して棒状の成型物を得た。この成型物のTMAによる熱軟化点、残留DCP、残留したモノマー(IV)の量を測定した。比較のためジクロロジフェニルメタンを添加しないで、他は全く同様にして反応せしめた場合の同じ性質を測定し比較した。

スチレン、エチレンビスアクリレート(EBA)は市販のものを蒸留して使用した。5-スチリル・ノルボルネン(SNB)は市販のジビニルベンゼンとシクロペンタジエンをアセトニトリル、ハイドロキノンの共存下に反応せしめ、蒸留により分離精製したものを使用した。ノルボルネニルメチルアクリレート(NMA)は5-ヒドロキシメチルノルボルネンとアクリル酸クロライドとの反応により調製し、蒸留精製したものを使用した。
〔ジクロロジフェニルメタン〕

公知のベンゾフェノンと五塩化リンの反応から調製し、蒸留精製したものを使用した。

〔主触媒濃縮液の調製〕

高純度六塩化タングステン19.80g(0.05 モル)を乾燥トルエン90mlに窒素気流下で添加し、t-ブタノール0.925gを5mlのトルエンに溶解したものを加え1時間攪拌し、次いでノニルフェノール11.05g(0.05 モル)及びトルエン5mlよりなる溶液を添加し1時間窒素バージ下に攪拌する。10gのアセチルアセトン混合物に加え、副生する塩

ジクロロジフェニルメタン無添加の場合は、ラジカル重合性モノマーが残留しているばかりでなく、DCPの残留量も多く、かつTMAによる熱軟化点も非常に低い。

ジクロロジフェニルメタン添加の場合は明らかに、ラジカル重合が起ってラジカル重合性モノマーが消費され、熱軟化点も高くなり有用な成型物が得られることを示している。

表 1 反応液組成

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
A液モノマー組成 (モル%)	DCP 80モル% スチレン 20モル%	DCP 80モル% SNB 20モル%	DCP 90モル% EBA 10モル%	DCP 80モル% NMA 20モル%
主触媒濃縮液添加量 (g)	1.2	1.42	1.42	2.0
ジクロロジフェニルメタン添加量 (g)	0.14	0.17	0.17	0.24
B液、モノマー組成 (モル%)	DCP 100モル%	DCP 100モル%	DCP 100モル%	DCP 100モル%
活性化剤濃縮液添加量 (g)	2.9	2.56	2.56	1.8

表 2 重合体成型物の性質

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4
熱軟化温度 (°C) (TMA)	97	60	135	80	112	88	135	94
残留DCP (wt% 重合体)	0.7	16.9	1.2	8.5	0.6	1.8	0.2	1.1
残留モノマーIV (wt% 重合体)	スチレン 0.05	スチレン 8.5	SNB 0.1	SNB 0.1	EBA 1.0	EBA 2.0	NMA 0.3	NMA 1.1

手続補正書 (自発)

平成 2年 2月 8日

特許庁長官 殿

(1) 明細書第13頁4行の「 β 位の二重結合」を
「 α 位の二重結合」に訂正する。

(2) 同第22頁3行の「焼く」を「約」と訂正する。

以 上

1. 事件の表示

特願平 1 - 252328 号

2. 発明の名称

重合体成型物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(300) 帝人株式会社

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)帝人株式会社内
(7726) 弁護士 前田 純博
連絡先 (506) 4481

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

